

204-292

AU 112 47311

JA 0134702

NOV 1973

F3

ORIGINAL

10503B/06	E36 J03	KOGY 14.07.75	E(31)-A(1)(3-B).	125
IND RES INST OF JAPAN (TOKEI)				
14.07.75-JA-085976 (24.11.78) C25b-01/04				
Hydrogen generation appts. - comprising tubular, palladium alloy anode and cathode in an electrolytic bath for electrolysis of water				
<p>Full Patentees: Ind. Res. Inst. of Japan; Tokyo Kagaku Seiki KK.</p> <p>Appts. for producing highly pure hydrogen at any pressure, and of any amt., at any place by electrolysing water is claimed. The device comprises a tubular cathode with an exit for <math>H_2</math> at one end, and a tubular anode with an entrance for <math>H_2</math> at one end, and an exit for excess <math>H_2</math> at the other end, placed in an electrolytic bath. Both the anode and the cathode are made of a Pd-alloy contg. Pd as its main component.</p> <p>When water is electrolysed in this appts. an excess of ordinary <math>H_2</math> w.r.t. <math>H_2</math> produced cathode is introduced from the entrance for <math>H_2</math> and reacted with <math>O_2</math> which is produced from the water. The excess <math>H_2</math> is then let out through the exit for excess <math>H_2</math>.</p> <p>The amt. of the <math>H_2</math> produced can be automatically controlled by the electric current for electrolysis.</p> <p>(50p55)</p>				
				J53134792

both electrodes  
are of Pd

COPY

此特許出願公開

## 昭53-134792

發明の教 1  
商標請求 未請求

#### 54 超高純度加圧水素の発生方法及び発生装置

三洲市北野 2-5-7

出 版 人 財団法人工業開発研究所

同 東京科学情報株式会社

東京都大田区久が原 4

代 理 人 弁 理 士 砂 川 五 郎 外 1 名

出 版 人 田村孝章

明 弘治 丁丑 年 春 月 日

王女六の兄主以五。

### 3. ନିଶିଚର ଯନ୍ତ୍ରର ଶ୍ରେଣୀ

本発明は水を電解することにより、任意の場所での清浄な圧力、所望の量の塩化銀または水素を発生せしめる方法及び発生装置に関する。

高純度水素ガ、ガスクロマトグラフィードレ  
けるキャリアガスとして、超高温炉内など  
として用途の広い水素気体抽出及び水素イオン  
交換型の水素膜、及び触媒による窒素固定ガス  
除去法において不活性ガスと置きするものの水  
素膜などとして広範な用途を有している。

事実、このような用途に使用する少量の純  
純度水素ガスとして圧入として通常の電解法に  
よつて得られぬ不純のガスを充填する水素  
ガスを鋼製封入容器に密封し、使用に際して圧  
力調整及び混合して使用する、方法により得ら  
れたものが用いられている。しかし下らぬ純度  
は約4スリーナイン程度であり、純度は使用  
目的によつてはなお満足すべきものでなかつた。

### 田島は魚加圧水素の発生方法及び発生装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) バラジウム金属を主成分とし、一溶に水素  
送出口を有する管状陽極と、バラジウム金属  
を主成分とし、一溶に水素導入口、即ち水素  
排水管出口を有する管状陽極との両極を便  
用して水を電解し、その陰極極で発生した水  
素の量より管状陽極の水素を排水水管導入口  
から導出し、過剰の水素を排水管出口から放  
出すことを特徴とする用蒸餾器加圧排水の  
発生方法。

(2) バラジウム金属を主成分とし、一極は水素  
送出口を有する管状陰極と、バラジウム金属  
を主成分とし、一極に水素導入口、他極に遊動  
水素出口を有する管状陽極とが電解槽内に  
設置されていることを特徴とする塩基性電解

その上その容るは重く、大きい容るを取扱わねばならないという欠点があるばかりでなく、不純の水素ガス漏れによる爆発の危険も避けられなかつた。

使用場所での部屋の水を溶解する方法は水に溶解している酸素、窒素、水素等が水素ガス中に混入しているから上記使用目的に適した高純度の水素を得るためには適しない(以下通常水素ガスと略称)。

更に、パラジウム合金膜が高純度水素ガスのみを選択的に通過させ、他の気体物質はほとんど完全に通過させることがないという特性を利用して、従来公知の方法で得られる不純物を含有する水素ガスを圧縮膜で加圧(通常5~10気圧)した後、この膜を通過させる方法も提案されている。この方法によればなほ高純度の水素ガス(ファイブナイン以上)を安易な操作で得ることができるが、原料として使用する通常水素ガス系の圧力より高い圧力の純

### (3)

度にもどされた水素は閉鎖系面全体から管外に放出し、その膜を溶解より発生した酸素と反応して水になるから、水の沸点よりおおかに高出かつ高純度の蒸気源に蒸発水を補給するという装置を必要としない。

しかしながら、この方法は水素ガスが消費されることのない結晶膜型クロマトグラフ分析にしか適用できない。即ち水素ガスを消費するが例えは、水素膜の両面を使用するための水素源として水素ガスを使用する場合は、膜のより発生し消費された水素もに応じて、水を補給しなければならず、しかもその補給量も時々調整しなければならぬのである。ところで高純度の蒸気源への水の補給は爆発の危険があるのみならず微量の水を水素ガスの使用量に応じて自動的に注入することと可能ならしめるような特殊ポンプが必要となる。しかし乍ら、このような特殊ポンプは現在、未だ開発されていない。従つて、水素膜型の用途へのこの方法の適用は文献のまゝ全く不可能ではない

### (5)

特開昭53-134792(2)

ガス系を生成させることは出来ない。それ故通常水素を加圧するための圧縮機を必要とするから、装置が全体として大型になるばかりでなく、その部屋の水素の使用量を適宜調節することが出来ず、また爆発の危険も回避できない。

最近、フレイ・イー・ラブロンク

(J. E. Lovelock)等は、パラジウム合金を主成分とする一腔を閉じた管状装置と一腔を閉じたパラジウム合金製管状装置とを対峙として使用し、苛性カリ及び水酸化ナトリウム等に少量の水を混入した極高純度の水素とした蒸気の電解槽(160~250℃)を使用して水を電解し、管状装置の内部に発生した水素ガスを結晶膜型クロマトグラフ分析用のキャリアーガスとして使用し、その使用後の水素ガスを管外に排出することなしに前記管状装置に導く方法を提案している(フナリケイカル・ケミストリー

(Anal. Chem.) 42巻増刊、1970年8月、969頁参照)。この方法では、電解槽内に比例した量の結晶膜ガスが得られる。そして適

### (4)

のである。

本発明者はこうして水素を消費しながら通常かつ安全に結晶膜型加圧水素を発生せしめる方法を研究すべく種々研究を重ねた結果、その部屋の水素ガスの消費量に応じて、それより過剰の水素ガスをパラジウム管状膜を用いる電解槽の閉鎖系に導入し、過剰分を管外に放出させることにより、簡単に安全に、コンパクトな装置で結晶膜型加圧水素を発生させることができ、しかも電圧電流値を制御するだけで、過剰の水素量を自動的に発生せしめることを見出した。

即ち、本発明の水素発生装置は、パラジウム合金を主成分とし一腔に水素の入口を有する管状装置と、パラジウム合金を主成分とし、一腔に水素の入口、他腔に過剰水素の出口を有する管状装置とが電解槽内に設置されていることを特徴とする。

本発明方法では、この水素発生装置を使用して水を電解し、結晶膜型の水素を発生せしめると

### (6)

入る。吸入口から吸入する過飽和蒸気ガスは、貯  
 留部から充填された容器の水蒸気ガスでもよいが、  
 貯留部での使用を避けたい場合には、常圧で  
 水の過飽和蒸気圧で充て足されお充填物を有  
 する水素を充填する。即ち、吸入される水蒸気  
 ガスは、純粋なものである必要はなく、水蒸気との混  
 雑を低下させる必要のある物質、例えば水素、  
 酸素等の物質を含ませなければよい。充填結果に  
 よれば、酸素、窒素、炭酸ガス、不活性ガス、  
 水、少量の溶解塩等、過飽和の水蒸気圧で充て足  
 する水素に匹敵する不純物は何ら不発明の発生を  
 招くおそれにも有害な影響を及ぼすことがない。  
 また、水素の圧力も経理減圧で充分である。  
 かくして吸入される水蒸気ガスは、過飽和より充

取組の6月有する。この際、1及び2は、  
本部8に保持され、本部3をA及びB所管  
7内に配属される。本部3はとて一、二に  
つて、所管本部に配属される。

( 9 )

不発明の水素発生装置に使用する場合は、パラジウム合金、例えばパラジウム75%と銀又は金25%の合金から成る合金であり、添加剤中に1%又はそれ以上正に設置することが出来る。触媒角としては、濃硫酸ルカリ、例えば水酸化カリウム67.5%、水酸化リチウム10.0%及び水22.5%より成る状態物を使用する。当業は160~250℃の範囲で実施する。

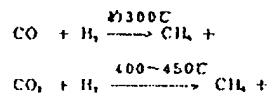
次に、原因に就いて本見解を詳述する。

( 8 )

水素導入口より導入する過量水素は、第2部  
に示すように、白金触媒および白金に担持  
した（ $\gamma$ -ベンゼン水酸化ナトリウム水溶液）により  
なる過量の過酸化物を使用して発生させるわけ  
に有利である。かくて発生した過量の水を  
水素導入口より、パラジウム触媒2の水素導  
入口に導入しながら、第3部7号の分解を  
行なう。この場合は、通常の過酸化物は水  
触媒口を介し、従来の減圧計（図示せず）によ  
り、自動的に過量水の少許としての水の供給  
を行なう。こうしては時間調整が容易に、本発明  
の発生装置によつて完全に過量過酸化物水素が得  
られる。その分解装置もは触媒も使用する必  
要がないので、装置は全体としても極めてコン  
パクトなものとなつてゐるのである（従来の使

用能法への持ち運びも容易である。

本発明方法によれば、電解装置を制御するだけで、純粋極微水素の量を調節できるので、極微水の自動制御とは無関係に自由自在に他の所望水素ガス混合気の時間的変化が大きい場合に特に好適に利用できる。その一例として、第2図の水素イオン検出器を用いるガスクロマトグラフ装置に接続する場合を示した。本発明方法により発生させた超純極微加水素は、水素出口4より水素ヘッダー16を経て、サンプラー17で送られ、分析試料と共に分離カラム18に導入される。そして水素イオン検出器20の前記還元触媒カラム19を配置しておく、従来水素イオン検出器では測定できなかったCOやCO<sub>2</sub>が下記の式によりCH<sub>4</sub>に還元されて、測定可能となる。



(11)

て(電解装置は図1に示す)。よって水素は超純極微であり、平衡状態に達した後の電圧、電流、水分の含有量は百万分の一以下であった。約500時間、毎々の電解装置内(図4A)で発生した水素も、電圧・電流の値や電圧の上下に変化は認められなかった。

#### 1. 2. 図の簡単な説明

第1図は、本発明の水素発生装置の一実施例を示す断面図、第2図は、本発明の水素発生装置と他の水素検出器及びガスクロマトグラフと結合する使用例を示す断面図である。

- |          |           |
|----------|-----------|
| 1…電解装置   | 2…電解装置    |
| 3…電解装置   | 4…水素出口    |
| 5…水素入口   | 6…超純水素出口  |
| 7…電解装置   | 16…水素ヘッダー |
| 17…サンプラー | 18…分離カラム  |

代 理 人 井 上 士 砂 川 五 郎  
(150-12)

(12)

次に、実施例について本発明を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。

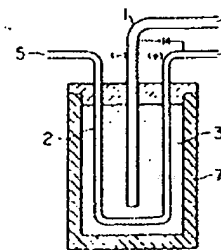
#### 実施例1.

パラジウム75%及び銀25%より成り、一対が溶けられている外径1.5mm、内径1.2mm、長さ30cmの管を溶接して、1個として、材質、内外径が同様と同一で全長60cmのU字形管を使用した。KOH 62.5%、LiOH 10.0%及び水22.5%より成る電解液を入れたポリ四弗化エチレン製電解槽に、溶接と溶接との1対を2〜3mmの間隔で、ポリ四弗化エチレン製蓋に貫通して、設置した。

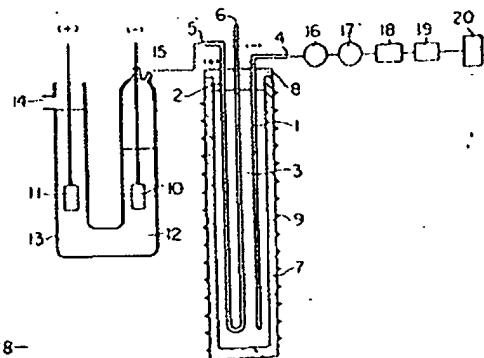
このように構成した水素発生器を外部のヒーターで加熱して約200℃に保持した。隨後の水素出入口より、副容器に充満された市販の水素を50ml/分の割合で導入し、その際水素ガスに不純物の影響を減らすため排水、酸素、窒素及び炭酸ガス等を1〜10%混入して実験を行なった。電解も概ね1人で実験を行なったところ、電圧からの7ml/分の割合で水素が発生し

(12)

第1図



第2図



検 査 報 告

昭和30年2月 7日

検 査 部 門 地 質 部

1. 事件の概要 昭和30年2月17日

2. 発祥の場所

通称試験田近水まの発生万生及び発生地

3. 補正をする者

事件との関係 : 特許申請人

住所 東京都三浦市北町2-3-7

氏名 田 村 孝 雄

4. 代理人

住所 東京都渋谷区神宮前2-2-37-417

電話 (402) 9088

氏名 弁護士(6334) 田 村 孝 雄

弁護士(6403) 田 村 孝 雄

5. 補正命令の日付

日 付

6. 補正の対象

特許請求の範囲の記載事項の誤り



-1-

メタン、試験ガスの時に認められるピークが記録

され、不明なピークは認められなかった。

最初の試験水は、通称試験田近水まの発生地

から出され、ガス発生させた。

特開昭53-134792(5)

2. 補正の内容

1) 明細書13頁6行と7行との間に下記の記  
載を挿入する。

【 実施例2 】

実施例1と同じ装置及び試料を使用して、通  
称試験田近水まの発生地及びガスチ  
ロメータグラフ装置に結合した。通称試験田  
近水まの発生地は、5% NaOH 水溶液を電解液として  
使用し、白金電極を挿入した。

通称試験田近水まの発生地で、電解電流5Aで電解を行  
ない、不純水素ガスの約35ml/分を発生させ  
て、ガス導入口より、パラジウム合金製電極2  
K挿入した。

電解槽7内の電解は、電解電流5Aで電解  
し、通称試験田近水まの発生地21ml/分を発生させた。  
この発生ガスをメタリヤガスとして、通称試験田  
近水まの発生地及びメタンを含む気体を分析試料  
とし、分離カラムとして長さ1mの活性炭を  
充填した分離カラムを用いて、ガスクロマ  
トグラフーを行なつたところ、一酸化炭素

-2-